

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-304620

(43)Date of publication of application : 21.11.1995

(51)Int.Cl.

A01N 59/26
// (A01N 59/26
A01N 59:16)

(21)Application number : 06-124257

(71)Applicant : TOAGOSEI CO LTD
ARON KASEI CO LTD

(22)Date of filing : 13.05.1994

(72)Inventor : SUZUKI KOJI
SUGIURA KOJI
KATO HIDEKI

(54) ANTIMICROBIAL AGENT COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an antimicrobial agent composition hardly causing discoloration and deterioration of a resin when processed, stored and used and capable of retaining antimicrobial effect for a long time in an antimicrobial resin composition obtained by mixing a component providing antimicrobial property with the resin.

CONSTITUTION: This antimicrobial agent composition contains at least one metal oxide selected from zinc oxide and titanium dioxide and a phosphoric acid quadrivalent metal salt-based antimicrobial agent expressed by the following formula. $\text{AgaAbM}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [A: an alkali metal, an alkaline earth metal, ammonium or hydrogen; M: a quadrivalent metal; $0 \leq n \leq 6$, with the proviso that $(a)+(mb)=1$; (m) is valence of Al.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.06.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 30.03.1999

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3084340

[Date of registration] 30.06.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 11-07228

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 27.04.1999

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-304620

(43) 公開日 平成7年(1995)11月21日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 0 1 N 59/26				
// (A 0 1 N 59/26				
59: 16)				

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平6-124257

(22) 出願日 平成6年(1994)5月13日

(71) 出願人 000003034

東亜合成株式会社
東京都港区西新橋1丁目14番1号

(71) 出願人 000000505

アロン化成株式会社
大阪府大阪市西区土佐堀一丁目4番8号

(72) 発明者 鈴木 孝司

愛知県名古屋市中区船見町1番地の1 東
亜合成化学工業株式会社名古屋総合研究所
内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 抗菌剤組成物

(57) 【要約】

【目的】 抗菌性を付与する成分と樹脂とを混合して得られる抗菌性樹脂組成物において、加工時、保存時及び使用時に、樹脂の変色、劣化が極めて少なく、且つ抗菌効果を長時間持続する抗菌剤組成物を提供する。

【構成】 酸化亜鉛及び二酸化チタンから選ばれる少なくとも一種の金属酸化物、及び下記一般式〔1〕で示されるリン酸四価金属塩系抗菌剤を含有する抗菌剤組成物。

$A_g \cdot A_m \cdot M_2 (PO_4)_n \cdot nH_2O$ 〔1〕

(A: アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム又は水素、M: 4価金属、 $0 \leq n \leq 6$ 。但し、 $a + m + b = 1$ 、m: Aの価数)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸化亜鉛及び二酸化チタンから選ばれる少なくとも一種の金属酸化物、及び下記一般式〔1〕で示されるリン酸四価金属塩系抗菌剤を含有することを特徴とする抗菌剤組成物。



(Aはアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン又は水素イオンから選ばれる少なくとも一種のイオンであり、Mは4価金属イオンであり、nは $0 \leq n \leq 6$ を満たす数であり、a及びbは、い

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、抗菌剤組成物に関し、更に詳しくは、抗菌剤組成物を樹脂と配合して得られる抗菌性樹脂組成物の加工時、保存時又は使用時において樹脂の変色及び劣化が極めて少なく、且つ抗菌効果を長時間持続する抗菌剤組成物に関するものであり、この抗菌性樹脂組成物は防かび、防藻及び抗菌性が必要とされる成形体、繊維製品及びゴム製品等の各種樹脂製品として使用することが可能なものである。

【0002】

【従来の技術】 従来から無機系の抗菌剤として、銀を活性炭、アバタイト又はゼオライト等に担持させたものが知られている。これらは有機系の抗菌剤と比較して安全性が高いうえ、揮発及び分解しないため抗菌効果の持続性が長く、しかも耐熱性にすぐれる特徴を有している。そのため、これらの抗菌剤と各種樹脂とを混合することにより抗菌性樹脂組成物とし、これを用いて繊維状、フィルム状又は各種形状の成形体等に加工し、各種用途に用いられている。

【0003】 しかし、一般に抗菌剤及び樹脂からなる抗菌性樹脂組成物は、保存時、使用時又は加工時に変色し、外観上の変化ばかりでなく、樹脂の質的な劣化を伴うことが多いという問題がある。

【0004】 これらの問題を解決するために特定のリン酸四価金属塩系化合物からなる抗菌剤が提案されている(特開平3-83905)。上記公開特許公報に記載されている抗菌剤は各種樹脂と混合することにより、抗菌効果を長時間持続させることができ、しかも、加工時、保存時又は使用時においても、わずかにしか樹脂組成物の変色、劣化を起こさない。しかし、このリン酸四価金属塩系抗菌剤を用いても、抗菌性樹脂組成物の変色及び劣化は完全に抑制されておらず、改善の余地が残されている。

【0005】 一方、抗菌性を示す金属をゼオライトに保持させた抗菌剤(以下ゼオライト系抗菌剤という)に酸化亜鉛を添加することにより白度を高めた熱可塑性樹脂組成物(特開平03-215565)や、抗菌性を示

す金属又は金属イオンを担持したリン酸カルシウム系セラミックス(以下リン酸カルシウム系抗菌剤という)と酸化亜鉛又は酸化チタン等の金属酸化物を混合し、変色を少なくした抗菌剤(特開平6-1708)が提案されている。

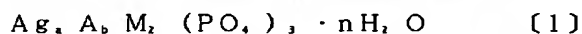
【0006】 しかし、ゼオライト系抗菌剤及びリン酸カルシウム系抗菌剤は、樹脂と混合した場合、いずれも樹脂を変色又は劣化させる性質が強いため、酸化亜鉛等の金属酸化物と混合しても、抗菌剤又は抗菌性樹脂組成物における変色及び劣化が十分に抑制されているとはいえない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、抗菌性を付与する成分と樹脂とを混合して得られる抗菌性樹脂組成物において、加工時、保存時及び使用時に、樹脂の変色、劣化が極めて少なく、且つ抗菌効果を長時間持続する抗菌剤組成物を提供することを課題とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、金属酸化物の一種である酸化亜鉛又は二酸化チタンを、特定のリン酸四価金属塩系抗菌剤と配合してなる組成物は、樹脂と混合しても、樹脂の変色及び劣化を起こさず、この抗菌剤組成物と樹脂とからなる抗菌性樹脂組成物は、長期間に渡って優れた抗菌性を発揮することを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、酸化亜鉛及び二酸化チタンから選ばれる少なくとも一種の金属酸化物、及び下記一般式〔1〕で示されるリン酸四価金属塩系抗菌剤を含有することを特徴とする抗菌剤組成物である。



(Aはアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン又は水素イオンから選ばれる少なくとも一種のイオンであり、Mは4価金属イオンであり、nは $0 \leq n \leq 6$ を満たす数であり、a及びbは、いずれも $a + mb = 1$ を満たす正数である。但し、mはAの価数である。)

【0009】 以下、本発明について詳細に説明する。

【0010】 ○抗菌剤組成物

・金属酸化物

本発明に用いる金属酸化物は、酸化亜鉛及び二酸化チタンから選ばれる少なくとも一種の化合物である。本発明に用いる酸化亜鉛は、 ZnO の化学式で表され、亜鉛華とも呼ばれるものであり、天然物でも合成物でもよい。本発明に用いる二酸化チタンは、天然物又は合成物の何れでもよく、又非晶質又は結晶質の何れであってもよい。二酸化チタンは、結晶系により、アナターズ、ルチル及びブルッカイトに分類されるが、本発明において、何れの結晶系のものを使用してもよく、工業的に容易に入手できることから、アナターズ及びルチルは好ましい

ものである。金属酸化物の粒子径、粒子の形状において特に制限はないが、樹脂への分散性を考慮すると、平均粒子径は10 μ m以下が好ましい。一般に白色顔料として使用されているものは使用可能である。

*



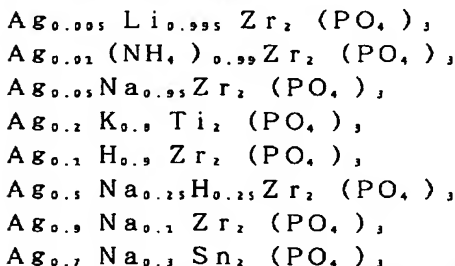
(Aはアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン又は水素イオンから選ばれる少なくとも1種のイオンであり、Mは4価金属イオンであり、nは0 \leq n \leq 6を満たす数であり、a及びbは、いずれもa+m+b=1を満たす正数である。但し、mはAの価数である。)

【0012】上記リン酸四価金属塩系抗菌剤は、空間群R3cに属する結晶性化合物であり、各構成イオンが3次元網目状構造を形成している。

【0013】上記一般式(1)におけるAは、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン又は水素イオンから選ばれる少なくとも1種のイオンであり、好ましい具体例には、リチウム、ナトリウム及びカリウム等のアルカリ金属イオン、マグネシウム又はカルシウム等のアルカリ土類金属イオン又は水素イオンがあり、これらの中では、化合物の安定性及び安価に入手できる点から、リチウム、ナトリウム、アンモニウムイオン及び水素イオンが好ましいイオンである。

【0014】上記一般式(1)におけるMは、4価金属イオンであり、好ましい具体例には、ジルコニウムイオン、チタンイオン又は錫イオンがあり、化合物の安全性を考慮すると、ジルコニウムイオン及びチタンイオンはより好ましく、特に好ましい4価金属イオンはジルコニウムイオンである。

【0015】リン酸四価金属塩系抗菌剤の具体例として、以下のものがある。



【0016】本発明に用いるリン酸四価金属塩系抗菌剤を合成する方法には、焼成法、湿式法及び水熱法等があり、例えば以下のようにして容易に得ることができる。

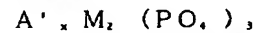
(リン酸四価金属塩系抗菌剤の合成方法) 焼成法により合成する場合、炭酸リチウム(Li₂CO₃)又は炭酸ナトリウム(Na₂CO₃)等のアルカリ金属を含有する化合物、酸化ジルコニウム(ZrO₂)等の四価金属を含有する化合物及びリン酸二水素アンモニウム(NH₄H₂PO₄)等のリン酸基を含有する化合物を、モル比で約1:4:6となるように混合し、これを1100~1400℃で焼成することにより、一般式(2)で示されるリン酸四価金属塩系化合物

*【0011】リン酸四価金属塩系抗菌剤

本発明におけるリン酸四価金属塩系抗菌剤は、下記一般式(1)で表されるものである。



を得る。



(A'はアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン又はアンモニウムイオンから選ばれる少なくとも1種の金属イオンであり、xはA'が1価であるときは1であり、A'が2価であるときは1/2である)

これを、室温~100℃において、適当な濃度で銀イオンを含有する水溶液中に浸漬することにより、一般式(1)で示される化合物を得る。

【0017】また、湿式法により合成する場合、水中において、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン及びアンモニウムイオンから選ばれる少なくとも一種のイオンを存在させて、リン酸イオンと四価金属イオンを反応させてリン酸四価金属塩を得て、これに銀イオンを担持させる。より具体的には、オキシ硝酸ジルコニウム及び硝酸ナトリウムの水溶液を攪拌しながら、この中にシュウ酸を加え、さらにリン酸を加える。苛性ソーダ水溶液にて反応液のpHを3.5に調整し、78時間加熱還流後、沈澱物を濾過、水洗、乾燥、粉碎し、リン酸四価金属[NaM₂(PO₄)₃]を得る。これを適当な濃度で抗菌性金属を含有する水溶液中に浸漬することにより、一般式(1)で示される抗菌剤を得る。

【0018】一般式(1)におけるaの値は、上記一般式(2)で表される化合物を浸漬する水溶液における銀イオンの濃度、その水溶液に一般式(2)で表される化合物を浸漬する時間及び温度等を調整することにより、必要とする特性及び使用条件等に応じて、適宜調整することができる。

【0019】後述する抗菌性樹脂組成物において、防かび、抗菌性及び防藻性を発揮させるには、一般式(1)におけるaの値は大きい方がよいが、aの値が0.001以上であれば、十分に防かび、抗菌性及び防藻性を発揮させることができる。しかし、aの値が0.01未満であると、防かび、抗菌性及び防藻性を長時間発揮させることが困難となる恐れがあるので、aの値を0.01以上の値とすることが好ましい。更に、抗菌剤組成物を配合した樹脂の成形性や機械的強度を維持し、かつ酸化亜鉛との併用効果により、十分な防かび、抗菌性及び防藻性を長時間発揮させるために、aの値を0.2以上とすることが好ましい。又、経済性を考慮すると、aの値は0.7以下が好ましい。

【0020】本発明におけるリン酸四価金属塩系抗菌剤の化学的及び物理的安定性を向上させ、熱や光の暴露後の変色を高度に防止した抗菌剤を得るためには、リン酸四価金属塩系化合物に銀イオンを担持させた後に焼成工

程を実施するのが好ましい。

【0021】この焼成工程を経ることにより、抗菌剤の化学的及び物理的安定性を格段に向上させ、変色がなく耐侯性に極めて優れた抗菌剤を得ることができる。また、焼成前に付着していた水分がほとんど存在しなくなる為に、抗菌剤を配合した樹脂の加工性も向上する。この工程において、銀イオンを担持させたリン酸四価金属塩系化合物を500～1300℃において焼成することが好ましく、より好ましくは600～1000℃、特に好ましくは700～900℃で焼成するのが良い。500℃未満の温度で焼成すると、抗菌剤の化学的及び物理的安定性を向上させるという効果が不十分である恐れがあり、1300℃より高い温度で焼成すると、抗菌性が低下する、或いは微粒子状のリン酸四価金属塩系化合物が互いに融着するために、微粒子状の抗菌剤を得ることが困難になる恐れがある。焼成時間に特に制限はなく、通常1～20時間の焼成により、十分に本発明の効果を発揮させることができる。昇温速度及び降温速度についても、特に制限はなく、焼成炉の能力、生産性等を考慮して適宜調整することができる。

【0022】また、抗菌性及び耐侯性が極めて優れた抗菌剤を得るには、本発明におけるリン酸四価金属塩系抗菌剤において水素イオンを担持させることが好ましい。リン酸四価金属塩系抗菌剤がアンモニウムイオンを有する場合、上記の焼成工程を実施することにより、アンモニウムイオンが熱分解して水素イオンが残るため、リン酸四価金属塩系抗菌剤に焼成工程を施せば水素イオンを担持させることができる。このときの好ましい焼成条件は、温度が600～1100℃であり、時間が約0.5～2時間である。

【0023】一方、リン酸四価金属塩系抗菌剤がアンモニウムイオンを有しないか又は極めて少量しか有しない場合、リン酸四価金属塩系抗菌剤に水素イオンを担持させる工程を追加することが好ましく、その典型的な方法として、リン酸四価金属塩系化合物を酸性溶液に浸漬させる方法等があり、この方法は、アンモニウムイオンを有するリン酸四価金属塩系化合物を焼成する上記の方法に比較して、生産性の高い方法である。なお、酸性溶液に浸漬させるリン酸四価金属塩系化合物は、銀イオンを担持させたものであっても、そうでないものであっても良い。リン酸四価金属塩系化合物に水素イオンを担持させるために浸漬する酸性溶液の好ましい具体例として、塩酸、硫酸及び硝酸等の水溶液がある。酸性溶液の酸濃度、温度、浸漬時間は、特に制限はないが、一般に酸濃度が高い程及び温度が高い程、短時間で水素イオンを担持させることができることから、好ましい酸濃度は0.1N以上であり、好ましい処理温度は40℃以上、より好ましくは60℃以上且つ100℃以下の温度であり、好ましい浸漬時間は10分以上、より好ましくは60分以上である。

【0024】本発明で用いるリン酸四価金属塩系抗菌剤は熱又は光の暴露に対して安定であり、500℃、場合によっては800℃～1100℃での加熱後であつても構造及び組成が全く変化せず、紫外線の照射によつても何等変色を起こさない。又、本発明で用いるリン酸四価金属塩系抗菌剤は、液体状態にある水と接触したり、酸性溶液中でも骨格構造の変化がみられない。従つて、各種成型加工物を得る際の加工及び保存、さらには従来の抗菌剤のように、使用時において、加熱温度あるいは遮光条件等の制約を受けることがない。

【0025】・抗菌剤組成物における配合割合
本発明の抗菌剤組成物における金属酸化物とリン酸四価金属塩系抗菌剤の好ましい配合割合は、これらの合計100重量部（以下単に部という）を基準として、金属酸化物が5～90部である。金属酸化物の配合割合が5部より少ないと、金属酸化物とリン酸四価金属塩系抗菌剤の共存による、抗菌力の向上及び樹脂の変色、劣化防止効果を発揮させることが困難となる恐れがあり、金属酸化物が90部より多いと、リン酸四価金属塩系抗菌剤による抗菌効果を発揮させることが困難となる恐れがある。また、十分な抗菌性を発揮させるには、抗菌剤組成物における銀イオン濃度を0.5重量%以上とすることが好ましく、2重量%以上とすることがより好ましい。

【0026】○抗菌性樹脂組成物
本発明の抗菌剤組成物は、樹脂を配合して抗菌性樹脂組成物とすることができる。

・樹脂
用いることができる樹脂は、天然樹脂、半合成樹脂及び合成樹脂のいずれであってもよく、また熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれであってもよい。具体的な樹脂としては、成形用樹脂、繊維用樹脂及びゴム状樹脂のいずれであってもよく、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、塩化ビニル、ABS樹脂、ナイロン、ポリエステル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミド、ポリスチレン、ポリアセタール、ポリカーボネイト、アクリル樹脂、フッ素樹脂、ポリウレタンエラストマー、ポリエステルエラストマー、メラミン樹脂、ユリア樹脂、四フッ化エチレン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂及びフェノール樹脂等の成形用樹脂；ナイロン、ポリエチレン、レーヨン、アセテート、アクリル、ポリビニルアルコール、ポリプロピレン、キュブラ、トリアセテート、ビニリデン等の繊維用樹脂；天然ゴム及びシリコーンゴム、SBR（スチレン・ブタジエンゴム）、CR（クロロブレンゴム）、EPM（エチレン・プロピレンゴム）、FPM（フッ素ゴム）、NBR（ニトリルゴム）、CSM（クロルスルホン化ポリエチレンゴム）、BR（ブタジエンゴム）、IR（合成天然ゴム）、IIR（ブチルゴム）、ウレタンゴム及びアクリルゴム等のゴム状樹脂がある。

【0027】・抗菌性樹脂組成物における配合割合

抗菌性樹脂組成物における抗菌剤組成物の好ましい配合割合は、抗菌性樹脂組成物100部当たり0.01~10部である。0.01部未満では、抗菌性樹脂組成物に十分な抗菌性を発揮させることが困難となる恐れがあり、10部を越えて添加しても抗菌性の大きな向上はなく、寧ろ抗菌性樹脂組成物の他の物性を悪くする恐れがある。また、充分な抗菌性を発揮させるには、抗菌性樹脂組成物における銀イオン濃度を、0.001重量%以上とすることが好ましい。

【0028】抗菌性樹脂組成物は、金属酸化物、リン酸四価金属塩系抗菌剤及び上記樹脂を、用いる樹脂の特性に合わせて適当な温度又は圧力下で、混合することによって容易に調製することができ、それらの具体的操作は常法により行えば良く、塊状、フィルム状、糸状又はパイプ状、或いはこれらの複合体等の種々の形態に成形することができる。

【0029】樹脂、金属酸化物及びリン酸四価金属塩系抗菌剤の添加順序、及び混合方法には、特に制限はなく、例えば、樹脂に金属酸化物を添加し、混合した後、リン酸四価金属塩系抗菌剤を添加して混合しても良く、その逆でも良く、また、金属酸化物とリン酸四価金属塩系抗菌剤を混合した後、これを樹脂に添加し、混合しても良い。

【0030】また、樹脂と金属酸化物を混合し、粒状に予備成形し、その予備成形品とリン酸四価金属塩系抗菌剤を混合して成形しても良く、また、樹脂とリン酸四価金属塩系抗菌剤を混合し、粒状、球状、もしくは他の形状に予備成形し、その予備成形品と金属酸化物を混合して成形しても良い。

【0031】上記の様に得られた本発明の抗菌剤組成物及びこれを配合した抗菌性樹脂組成物は、金属酸化物及びリン酸四価金属塩系抗菌剤共に化学的及び物理的に優れた安定性を有しているため、加工性に優れる。その上、金属酸化物とリン酸四価金属塩系抗菌剤との併用により、抗菌性樹脂組成物の加工時、保存時及び使用時においても、樹脂の変色及び劣化が極めて少なく、長時間に渡って優れた抗菌効果を維持することができる。

【0032】本発明の抗菌剤組成物の使用形態には、特に制限がなく、用途に応じて適宜他の成分と混合させたり、他の材料と複合させることができる。例えば、粉末、粉末含有分散液、粉末含有粒子、粉末含有塗料、粉末含有繊維、粉末含有紙、粉末含有プラスチック、粉末含有フィルム、粉末含有エアゾル等の種々の形態で用いることができ、更に必要に応じて、消臭剤、防炎剤、防食、肥料及び建材等の各種の添加剤あるいは材料と併用することもできる。

【0033】本発明の抗菌剤組成物を配合した抗菌性樹脂組成物は、防かび、防藻及び抗菌性を必要とする種々の分野で利用することができる。具体的用途として、例えば樹脂成形品では冷蔵庫、電子レンジ、テレビ等の電

気製品に使用される成形品、医療器具、ブラシ類、食品用容器、まな板、水切り籠、食品包装フィルム等の各種包材、医療用フィルム、防腐塗料、防かび塗料等の塗料類；繊維製品ではシーツ、タオル、おしぼり、マスク、靴下、手袋、作業着、医療用着衣、医療用寝具、スポーツ着、包帯、漁網、カーテン、カーペット、下着類及びエアフィルター等；ゴム製品では各種チューブ、バックイン及びベルト等がある。

【0034】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。まず、以下のようにして、リン酸ジルコニウム塩系抗菌剤、リン酸カルシウム塩系抗菌剤及びゼオライト系抗菌剤を調製した。

【0035】参考例1（リン酸ジルコニウム塩系抗菌剤の調製）

オキシ塩化ジルコニウム水溶液を攪拌しながら、この中にシュウ酸を加え、さらにリン酸を加える。苛性ソーダ水溶液にて反応液のpHを3.5に調整し、24時間加熱還流後、沈澱物を濾過、水洗、乾燥、粉碎してリン酸ジルコニウム〔 $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_2$ 〕を得た。上記のようにして得たリン酸ジルコニウムの粉末を、0.5Nの硝酸水溶液に溶解させた硝酸銀水溶液に添加し、60℃で4時間攪拌した。その後、これらのスラリーを濾過した後、純水で充分水洗、乾燥した。これを750℃で4時間焼成した後、粉碎することにより、銀イオンを3.3~11.0重量%担持させたリン酸ジルコニウム塩系抗菌剤（抗菌剤No.1~No.4）を得た。なお、各抗菌剤における銀イオンの担持割合は下表1に示した通りである（単位：抗菌剤の100重量部当たりの銀イオンの重量部）。

【0036】

【表1】

抗菌剤No.	銀イオンの担持量
1	11.0
2	9.1
3	5.1
4	3.3

【0037】比較参考例1（リン酸カルシウム塩系抗菌剤の調製）

ハイドロキシアパタイト〔 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 〕を、硝酸銀の水溶液に添加し、室温で10時間攪拌した後、充分に水洗し、110℃で乾燥することによりリン酸カルシウム塩系抗菌剤（平均粒径：1.2μm）を得た（抗菌剤No.5）。なお、銀イオンの担持割合は、

抗菌剤100重量部当たり銀イオン10.9重量部である。

【0038】比較参考例2（ゼオライト系抗菌剤の調製）

A型ゼオライト〔組成： $0.94\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.92\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 〕を、硝酸銀と硝酸アンモニウムの水溶液に添加し、室温で10時間攪拌した *

* 後、充分に水洗し、 110°C で乾燥することによりゼオライト系抗菌剤（平均粒径： $2.6\mu\text{m}$ ）を得た（抗菌剤No.6）。なお、銀イオンの担持割合は、抗菌剤100重量部当たり銀イオン11.1重量部である。上記の方法で調製した抗菌剤の組成式を下記表2に示した。

【0039】

【表2】

抗菌剤No.	組成式
1	$\text{Ag}_{0.52}\text{Na}_{0.17}\text{H}_{0.30}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$
2	$\text{Ag}_{0.44}\text{Na}_{0.20}\text{H}_{0.30}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$
3	$\text{Ag}_{0.22}\text{Na}_{0.47}\text{H}_{0.30}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$
4	$\text{Ag}_{0.16}\text{Na}_{0.55}\text{H}_{0.30}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$
5	$\text{Ca}_2(\text{Ag}_{0.55}\text{H}_{0.45}\text{PO}_4)_2(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_2$
6	$0.18\text{Ag}_2\text{O} \cdot 0.02(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 0.62\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.9\text{SiO}_2 \cdot 2.7\text{H}_2\text{O}$

【0040】次に、上記のようにして得た抗菌剤を用いて、抗菌剤組成物（銀イオン濃度：3.3重量%）を調製した。

【0041】実施例1

抗菌剤No.1（リン酸ジルコニウム塩系抗菌剤）30部と酸化亜鉛70部を小型粉碎機に入れて混合し、抗菌剤組成物（A）を得た。

【0042】実施例2

抗菌剤No.2（リン酸ジルコニウム塩系抗菌剤）36部と酸化亜鉛64部を小型粉碎機に入れて混合し、抗菌剤組成物（B）を得た。

【0043】実施例3

抗菌剤No.3（リン酸ジルコニウム塩系抗菌剤）65部と酸化亜鉛35部を小型粉碎機に入れて混合し、抗菌剤組成物（C）を得た。

【0044】実施例4

抗菌剤No.2（リン酸ジルコニウム塩系抗菌剤）36部と二酸化チタン64部を小型粉碎機に入れて混合し、抗菌剤組成物（D）を得た。

【0045】比較例1

抗菌剤No.5（リン酸カルシウム塩系抗菌剤）30部と酸化亜鉛70部を小型粉碎機に入れて混合し、抗菌剤組成物（E）を得た。

【0046】比較例2

抗菌剤No.6（ゼオライト系抗菌剤）30部と酸化亜鉛*

$$\Delta e = \left[(L - L_0)^2 + (a - a_0)^2 + (b - b_0)^2 \right]^{1/2} \quad [3]$$

【0050】使用例2

使用例1における抗菌剤組成物（A）に代えて抗菌剤組

※70部を小型粉碎機に入れて混合し、抗菌剤組成物（F）を得た。

【0047】比較例3

抗菌剤No.1（リン酸ジルコニウム塩系抗菌剤）30部と酸化マグネシウム70部を小型粉碎機に入れて混合し、抗菌剤組成物（G）を得た。

【0048】上記のようにして得た各種の抗菌剤又は抗菌剤組成物を樹脂と配合して、抗菌性樹脂組成物（銀イオン濃度：0.03重量%）を調製し、これを以下のようにして板状に成形した。

【0049】使用例1

ABS樹脂（電気化学工業株式会社製商品名GT-R-10）100部に対し5部のフタル酸ジ-2-エチルヘキシル（略称DOP）を添加し、ヘンシェルミキサーで混合した。その後、実施例1にて調製した抗菌剤組成物（A）を1部添加し、再び混合した後、射出成形機（名機製作所株式会社製M-50A11-DM）を用いて 220°C で射出成形し、 $11\text{cm} \times 11\text{cm} \times 2\text{mm}$ の試料片（A）を作製した。また、ブランクとして、抗菌剤組成物を含有せずABS樹脂のみからなる試料片を同様に作製した。日本電色工業株式会社製色彩色差計（SZ-S80）を用いて、試料片No.Aの色彩（ L^* , a^* , b^* ）及びブランク試料片の色彩（ L_0 , a_0 , b_0 ）を測定し、これらの測定値を用いて下式〔3〕により色差（ Δe ）を算出した結果、 Δe は9.9であった。

組成物（B）を用いた点以外は全く同様にして、試料片（B）を作製した。

【0051】使用例3

使用例1における抗菌剤組成物(A)に代えて抗菌剤組成物(C)を用いた点以外は全く同様にして、試料片(C)を作製した。

【0052】使用例4

使用例1における抗菌剤組成物(A)に代えて抗菌剤組成物(D)を用いた点以外は全く同様にして、試料片(D)を作製した。使用例1と同様にして算出した Δe は11であった。

【0053】比較使用例1

使用例1における抗菌剤組成物(A)に代えて抗菌剤組成物(E)を用いた点以外は全く同様にして、試料片(E)を作製した。使用例1と同様にして算出した Δe は16であった。

【0054】比較使用例2

使用例1における抗菌剤組成物(A)に代えて抗菌剤組成物(F)を用いた点以外は全く同様にして、試料片(F)を作製した。使用例1と同様にして算出した Δe は19であった。

【0055】比較使用例3

使用例1における抗菌剤組成物(A)に代えて抗菌剤組成物(G)を用いた点以外は全く同様にして、試料片(G)を作製した。使用例1と同様にして算出した Δe は8.5であった。

【0056】比較使用例4

ABS樹脂100部に対しDOP5部を添加し、ヘンシェルミキサーで混合した。その後、金属酸化物を混合しないで、抗菌剤No.1(リン酸ジルコニウム塩系抗菌剤)のみを0.30部添加し、使用例1と同様に射出成形を行い試料片(H)を得た。使用例1と同様にして算出した Δe は5.1であった。

【0057】比較使用例5

比較使用例4における抗菌剤No.1に代えて抗菌剤No.2(リン酸ジルコニウム塩系抗菌剤)を用い、これを0.36部添加した点以外は全く同様にして、試料片(I)を作製した。

【0058】比較使用例6

比較使用例4における抗菌剤No.1に代えて抗菌剤No.4(リン酸ジルコニウム塩系抗菌剤)を用い、これを1.00部添加した点以外は全く同様にして、試料片(J)を作製した。

【0059】比較使用例7

比較使用例4における抗菌剤No.1に代えて抗菌剤No.5(リン酸カルシウム塩系抗菌剤)を用いた点以外は全く同様にして、試料片(K)を作製した。使用例1と同様にして算出した Δe は13であった。

【0060】比較使用例8

比較使用例4における抗菌剤No.1に代えて抗菌剤No.6(ゼオライト系抗菌剤)を用いた点以外は全く同様にして、試料片(L)を作製した。使用例1と同様にして算出した Δe は21であった。

【0061】上記 Δe は、試料片の成形直後における着色の程度を表す指標であり、この値が小さい程、着色が小さいことを表す。試料片No. A又はD、試料片No. E及び試料片No. Fの比較から、本発明の抗菌剤組成物を配合した場合、成形直後の着色が少ないことがわかる。

【0062】以上の方法で得た各試料片における抗菌剤組成物の組成並びに後述の試験例1及び試験例2の結果を表3に示す。

【0063】

【表3】

試料片 No.	抗菌剤組成物				抗菌性 (生菌数) (個)	耐候性を 示す色差 (ΔE)
	成分	量	成分	量		
A	ZnO	0.70	抗菌剤No.1	0.30	10^4 以下	1.0
B	ZnO	0.64	抗菌剤No.2	0.36	10^4 以下	0.6
C	ZnO	0.35	抗菌剤No.3	0.65	5.0×10^4	—
D	TiO ₂	0.64	抗菌剤No.2	0.36	5.0×10^4	0.3
E	ZnO	0.70	抗菌剤No.5	0.30	10^4 以下	12
F	ZnO	0.70	抗菌剤No.6	0.30	10^4 以下	14
G	MgO	0.70	抗菌剤No.1	0.30	3.2×10^4	3.0
H	なし	—	抗菌剤No.1	0.30	7.2×10^4	14
I	なし	—	抗菌剤No.2	0.36	2.0×10^4	13
J	なし	—	抗菌剤No.4	1.0	1.4×10^4	6.1
K	なし	—	抗菌剤No.5	0.30	5.7×10^4	29
L	なし	—	抗菌剤No.6	0.30	5.3×10^4	37

【0064】注) 表中の抗菌剤組成物の欄における数字は樹脂100部に対する各成分の添加部数を表す。

【0065】試験例1 (抗菌性試験)

使用例1~4及び比較使用例1~8で作製した試料片No. A~Lの抗菌力を、以下の方法により評価した。被検菌には大腸菌を用い、試料片の3cm×3cm当りの菌数が $10^4 \sim 10^5$ 個となるように菌液を表面に様に接種し、37℃で保存した。保存開始から0時間後

(理論添加菌数)及び3時間保存した後に、菌数測定用培地(SCDLP液体培地)で試料片上の生残菌を洗い出し、この洗液を試験液とした。この試験液について、菌数測定用培地を用いる混釈平板培養法(37℃2日間)により生菌数を測定して、試料片の3cm×3cm当りの生菌数に換算した。上記のようにして得られた抗菌性試験の結果を前記表3に示した(試料片No. A~Lの各試料片における保存開始直後の生菌数は、何れも 7.5×10^4 個である。)。なお、抗菌剤を含有させず、ABS樹脂のみを射出成形した試料片を用いて同様*

$$\Delta E = [(L_1 - L_2)^2 + (a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2]^{1/2} \quad [4]$$

なお、ブランク試料片の耐候性試験の結果、色差は5サイクル後において、1.0であった。

30*の試験を行った結果、3cm×3cm当たりの生菌数は、保存開始後0時間及び3時間後において各々、 7.5×10^4 個及び 2.6×10^4 個であり、菌液の生菌数は、保存開始後0時間後及び3時間後において各々、 7.5×10^4 個及び 8.1×10^4 個であった。

【0066】試験例2 (耐候性試験)

使用例1, 2, 4及び比較使用例1~8で作製した試料片No. A, B, D及び試料片No. E~Lについて、耐候性試験機(東洋精機製作所株式会社製UC-1)を用いて耐候性を評価した。耐候性試験機の試験条件は1サイクルが8時間であり、60℃で350nm以下の紫外線を照射する4時間の工程と40℃で湿度95%以上の雰囲気に放置する4時間の工程からなる。色彩色差計(SZ-Σ80)を用いて、耐候性試験の0サイクル後の色彩(L_1, a_1, b_1)及び5サイクル後の色彩(L_2, a_2, b_2)を測定し、これらの測定値を用いて下式[4]により色差(ΔE)を算出した。上記のようにして得られた耐候性試験の結果を前記表3に示した。

【0067】同一の抗菌剤を用いた試料片No. AとH及び試料片No. B又はDとIの比較、及び抗菌剤組成

物における銀イオン濃度が同一である試料片 No. C と J の比較から、リン酸四価金属塩系抗菌剤は、特定の金属酸化物と併用することにより、抗菌性を高めることがわかる。もし、特定の金属酸化物以外の金属酸化物を用いた場合には、試料片 No. G の結果から、本発明の効果を発揮させることができないことがわかる。また、試料片 No. A と H 及び試料片 No. B 又は D と I の比較から、リン酸四価金属塩系抗菌剤は、特定の金属酸化物と併用することにより、耐候性をも高めることがわかる。耐候性の良否は、耐候性試験前後における色彩の差（上式〔4〕にて算出される ΔE ）により評価され、 ΔE が小さい程耐候性が優れている。試料片 No. E と K 及び試料片 No. F と L の比較から、リン酸カルシウム塩系抗菌剤又はゼオライト系抗菌剤に酸化亜鉛を配合した場合、耐候性において酸化亜鉛の併用効果が多少認められるが、 ΔE は 1.2 以上もある。これに対して、本発明における ΔE は、試料片 No. A の結果「1.0」が示すように、極めて小さく、本発明における耐候性が格*

* 段に優れたものであることがわかる。

【0068】なお、比較のため、ABS樹脂100部に対し0.5部のDOPを添加し、その後、抗菌剤を一切添加せず、酸化亜鉛のみを0.7部添加し、ヘンシェルミキサーで混合したものを、使用例1と同様に射出成形を行い、試料片を作製した。これを用いて上記の方法で抗菌性を評価した結果、生菌数は 2.2×10^4 個であり、酸化亜鉛のみでは抗菌性を発揮できないことがわかる。

【0069】

【発明の効果】本発明の抗菌剤組成物は、塗料、繊維製品、紙製品等の多岐にわたる分野において、対象素材の変色を殆ど伴うことなく、抗菌機能を発揮する他、樹脂と混合しても、保存時、加工時及び使用時において、樹脂の変色及び劣化を殆ど起こさず、優れた抗菌効果を長期間持続することができ、本発明の抗菌剤組成物を含有する抗菌性樹脂組成物は、各種の樹脂成形品、繊維製品、ゴム製品等として極めて有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 杉浦 晃治

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東
亜合成化学工業株式会社名古屋総合研究所
内

(72)発明者 加藤 秀樹

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東
亜合成化学工業株式会社名古屋総合研究所
内